

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157503

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 序内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 L 67/02            | KKD   |        | C 0 8 L 67/02 | KKD    |
| C 0 8 K 5/05             | K J U |        | C 0 8 K 5/05  | K J U  |
| 5/098                    |       |        | 5/098         |        |
| 5/101                    | K J V |        | 5/101         | K J V  |
| 5/20                     | K J Y |        | 5/20          | K J Y  |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

|          |                  |         |   |
|----------|------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平7-324401      | (71)出願人 | 000005968<br>三菱化学株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目6番2号                |
| (22)出願日  | 平成7年(1995)12月13日 | (71)出願人 | 59413/579<br>三菱エンジニアリングプラスチックス株式<br>会社<br>東京都中央区京橋一丁目1番1号 |
|          |                  | (72)発明者 | 山本 正規<br>神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地<br>三菱化学株式会社横浜総合研究所内         |
|          |                  | (74)代理人 | 弁理士 長谷川 曜司  |
|          |                  |         | 最終頁に続く  |

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 組成物を非ハロゲン化することにより、成形加工時の腐食性ガスの発生を抑制し、燃焼時の刺激性ガス、腐食性ガス、黒煙の発生を飛躍的に抑制し、さらには難燃性、機械的性質、耐加水分解性、離型性、成形性に優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリエステル樹脂100重量部、(B) 特定のリン酸エステル化合物0.1~1.5重量部、(C) シアヌル酸メラミン0.1~1.5重量部、(D) 強化充填剤0~1.0重量部及び(E) アミド化合物、ビスマミド化合物、エステル、脂肪酸アルコールから選ばれる化合物0.01~2重量部を含有する難燃性ポリエステル樹脂組成物。

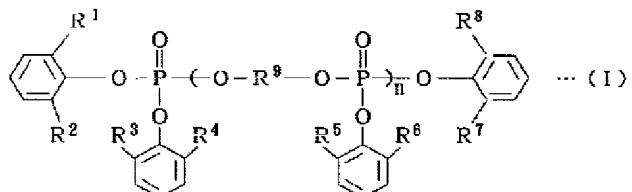
## 【特許請求の範囲】

(A) ポリエスチル樹脂  
(B) 一般式 (I) で表される化合物

## 【請求項1】

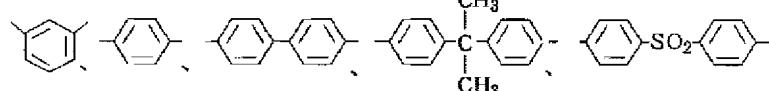
100重量部  
0.1~15重量部

## 【化1】



(式中R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は水素原子または炭素数6以下のアルキル基を、nは0または1以上10以下の整数を示し、

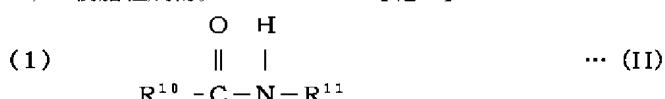
R<sup>9</sup>は以下から選ばれる構造を示す。)



(C) シアヌル酸メラミン 0.1~15重量部  
(D) 強化充填剤 0~10重量部  
(E) 下記(1)~(6)のいずれかで表される化合物 0.01~2重量部

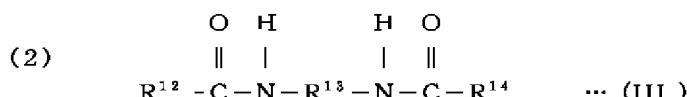
を含有してなる難燃性ポリエスチル樹脂組成物。

## 【化3】



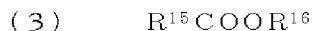
(式中R<sup>10</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50の飽和または不飽和脂肪酸残基、R<sup>11</sup>は水素または

炭素数1~30のアルキル基を表す。)



(式中R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50の飽和または不飽和脂肪酸残基、R<sup>13</sup>は炭素

数1~30のアルキレン基を表す。)



(式中R<sup>15</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50の飽和または不飽和脂肪酸残基、R<sup>16</sup>は炭素数1~

## 【化4】



(式中R<sup>17</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50の飽和または不飽和脂肪酸残基を表し、Mは水素または周期律表IA族、IIA族、IIB族の金属を表す。)



(式中R<sup>18</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50のアルキル基を表す。)

(6) 水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50の飽和または不飽和脂肪酸のグリセリンエステル。

【請求項2】 ポリエスチル樹脂が、ポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリエスチル樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1~2のいずれか記載の組成物を成形してなる電気または電子部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】 本発明はポリエスチル樹脂組

## 【化5】



50のアルキル基を表す。)

## 【化6】



す。)

## 【化7】



成物に関するものである。詳しくは難燃性、低発煙性、流動性、耐加水分解性、離型性および機械的性質にすぐれたポリエスチル樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

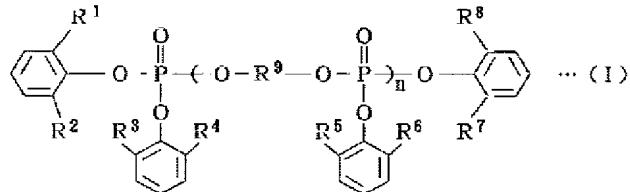
【従来の技術】 最近、自動車部品、家庭電器用部品、事務用部品、工業用部品、繊維製品、建築資材、雑貨類等にポリエスチル樹脂が幅広く使用されているが、上記用途において機械的性質は勿論のこと、難燃性を有する材料が要求されるようになってきた。難燃剤としては種々の無機系難燃剤および有機系難燃剤が知られており、ポリエスチル樹脂の難燃化には従来、ハロゲン系の有機難燃剤が広く用いられている。しかし、ハロゲン系有

機難燃剤を用いたポリエステル樹脂は、熱分解によって発生するハロゲン化水素等で成形加工時に金型等を腐食させたり、火災発生時に多量の黒煙や有毒なハロゲン含有ガスを発生し、避難に支障をきたすという欠点を有している。しかも最近、ハロゲン化合物の熱分解生成物としてダイオキシン発生の危険性を指摘した報告があり、環境保護の観点からハロゲン化合物の使用を抑制する方向に向かいつつある。

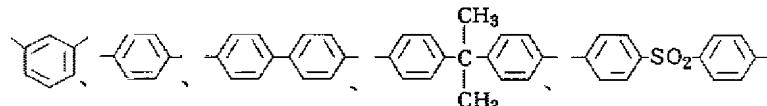
【0003】非ハロゲン難燃剤として水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の含水無機化合物を用いる方法が知られているが、樹脂に対して多量に添加する必要があり、そのために機械的性質が著しく低下する。またこれら含水無機化合物とは別に、特公昭58-5939号公報や特公昭60-33850号公報に示されるように、トリアジン環を有する窒素化合物を用いる例も知られているが、これらは難燃性が低いのみならず、成形品の韌性を著しく低下させたり、難燃剤の金型への付着(プレートアウト)や樹脂表面へのブリードアウトを引き起こしたりする。一方、特公昭51-19858号公報、特公昭51-39271号公報、特表6-504563号公報等に示されるように、リン酸エステル系難燃剤を用いる方法も種々知られているが、これらはいずれも難燃性が不十分であるだけでなく、樹脂の結晶性も大幅に低下させ、成形性を著しく悪化させるという欠点も有している。これらの欠点を解決するために、シアヌル酸メラミンとリン酸エステル系難燃剤を組み合わせる方法も提案されている。例えば、特開平7-233311号公報では、シアヌル酸メラミン等の窒素原子を含有する複素環式化合物とリン系難燃剤、エポキシ基等の官能

(A) ポリエステル樹脂  
(B) 一般式(I)で表される化合物

【0007】



【0008】(式中R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は水素原子または炭素数6以下のアルキル基を、nは0または1以上10以下の整数を示し、R<sup>9</sup>は以下から選ばれる構造を示す。)



【0010】

(C) シアヌル酸メラミン  
(D) 強化充填剤  
(E) 一般式(II)～(VI)いずれかで表される化合物または脂肪酸のグリセリンエステル、

基を2個以上有する化合物を組み合わせて、ポリエステルの難燃化を図っている。しかし、これらの組成物に含まれるエポキシ基等の官能基を有する化合物は系を増粘させ、流動性の低下を引き起こし、結果的に成形性を著しく悪化させる。

【0004】さらにこれらの系では射出成形時の離型性が悪く、生産性が著しく低いという欠点を有しており、通常生産性を向上させるために炭化水素系やシリコーン系の離型剤を使用し離型性を高める工夫がなされている。しかし、特に非ハロゲン難燃剤を使用した難燃ポリエステルにおいては、これらの離型剤を極少量添加するだけで著しく難燃性が低下するという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状において本発明は前記した従来技術の欠点を解消するべくなされたものであり、本発明の目的は、組成物を非ハロゲン化することにより、成形加工時の腐食性ガスの発生を抑制し、燃焼時の刺激性ガス、腐食性ガス、黒煙の発生を飛躍的に抑制し、さらには難燃性、機械的性質、耐加水分解性、離型性、成形性に優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

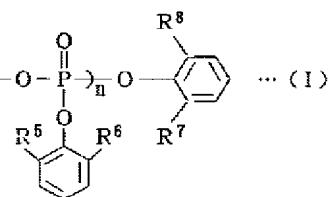
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を持つ特定の成分からなるポリエステル樹脂組成物が特異的に優れた難燃性、低発煙性、離型性、成形性および機械的性質を有することを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明の要旨は

100重量部

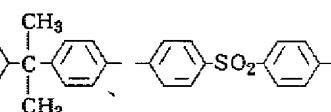
0.1～15重量部

【化8】



【0009】

【化9】



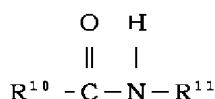
0.1～15重量部

0～10重量部

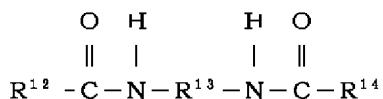
(E) 一般式(II)～(VI)いずれかで表される化合物または脂肪酸のグリセリンエステル、

0.01～2重量部

【0011】



【0012】(式中R<sup>10</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数8～50の飽和または不飽和脂肪酸残基、R<sup>11</sup>は水素または炭素数1～30のアルキル基を表す。)



… (II)

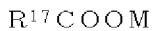
【0013】

【化11】

【0014】(式中R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数8～50の飽和または不飽和脂肪酸残基、R<sup>13</sup>は炭素数1～30のアルキレン基を表す。)



【0016】(式中R<sup>15</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数8～50の飽和または不飽和脂肪酸残基、R<sup>16</sup>は炭素数1～50のアルキル基を表す。)



【0018】(式中R<sup>17</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数8～50の飽和または不飽和脂肪酸残基を表し、Mは水素または周期律表IA族、IIB族の



【0020】(式中R<sup>18</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数8～50のアルキル基を表す。)を含有してなることを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物であって上記従来技術の欠点を解決するものである。

【0021】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明のポリエステル樹脂組成物を製造するために使用される(A)ポリエステル樹脂とは、少なくとも1種の2官能性カルボン酸成分と少なくとも1種のグリコール成分またはオキシカルボン酸の重縮合により得られる少なくとも固有粘度0.40以上の熱可塑性ポリエステルを意味し、2官能性カルボン酸成分の具体例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、P, P'-ジフェニルジカルボン酸、P, P'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、スペリン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、またはこれらのアルキルエステル、酸ハライド等のエステル形成性誘導体を挙げることができ、中でも芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましく、特にはテレフタル酸またはテレフタル酸ジエステルが好ましい。グリコール成分の具体例としては一般式、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  (nは2～20の整数)で表される、 $\alpha$ ,  $\omega$ -アルキレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテ

【化10】

… (II)

【0013】

【化11】

… (III)

【0015】

【化12】

… (IV)

【0017】

【化13】

… (V)

金属を表す。)

【0019】

【化14】

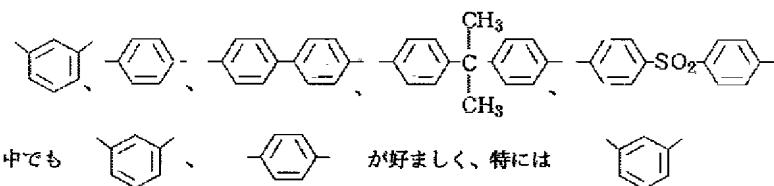
… (VI)

トライチレングリコール、またはこれらのエステル形成性誘導体を挙げることができ、中でもエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の $\alpha$ ,  $\omega$ -アルキレングリコールが好ましく、特には、1,4-ブタンジオールが好ましい。またオキシカルボン酸の具体例としては、オキシ安息香酸、4-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、またはこれらのアルキルエステル、酸ハライド等のエステル形成性誘導体を挙げができる。またこのようなポリエステルを形成する全酸成分または全ジオール成分の70mol%以上が单一成分であれば任意の共重合体であってもよい。さらにこのようなポリエステル100重量部に対しポリカーボネート、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル等の他の熱可塑性重合物70重量部以下を混合して用いても本発明に適用することができる。

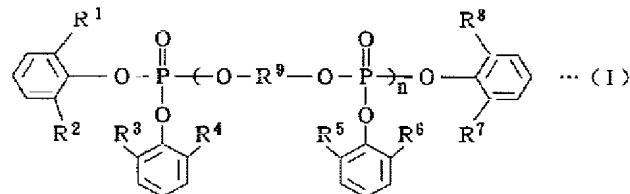
【0022】本発明のポリエステル樹脂組成物を製造するために使用される成分(B)とは、一般式(I)で表されるリン酸エステル化合物で、式中R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は水素原子または炭素数6以下のアルキル基を示し、耐加水分解性を向上させるためには炭素数6以下のアルキル基が好ましく、中でもメチル基が好ましい。nは0または1以上10以下の数であり、好ましくは1以上3以下、中でも1が好ましい。R<sup>9</sup>は以下から選ばれる構造を示し、

【0023】

【化15】

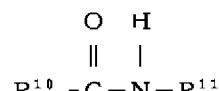


【0024】が好適に用いられる。成分(B)の添加量はポリエステル樹脂100重量部に対して0.1~1.5重量部であり、好ましくは0.5~1.0重量部、特には1~8重量部が好ましい。(B)の量が0.1重量部よ

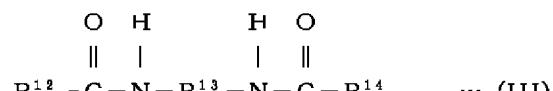


【0026】本発明のポリエステル樹脂組成物を製造するに使用される(C)シアヌル酸メラミンとは、シアヌル酸とメラミンの等モル反応物であって、例えばシアヌル酸の水溶液とメラミンの水溶液とを混合し、90~100°Cの温度で攪拌下反応させ、生成した沈澱を濾過することによって得ることができる。シアヌル酸メラミンのアミノ基または水酸基の内のいくつかが、他の置換基で置換されていてもよい。シアヌル酸メラミンの添加量はポリエステル樹脂100重量部に対して0.1~1.5重量部であり、好ましくは1~1.0重量部、特には2~8重量部が好ましい。シアヌル酸メラミンの添加量が0.1重量部より少ないと難燃性が不十分になり、1.5重量部より多いと韌性や延性を低下させたり、ブリードアウトやプレートアウトを引き起こしたりする。

【0027】成分(B)とシアヌル酸メラミン(C)の比率は、特に限定されるものではないが、通常1対10から10対1、中でも2対10から10対2が好ましい。本発明のポリエステル樹脂組成物を製造するために使用される(D)強化充填剤とは、繊維状や粒状、または粉状の有機物、無機物であり、繊維状の強化充填剤の例としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、ボロン繊維、炭素繊維、アラミド繊維等が挙げられ



【0029】(式中R<sup>10</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50、好ましくは10~40、特に好ましくは18~30の飽和または不飽和脂肪酸残基、R<sup>11</sup>は水素または炭素数1~30のアルキル基、好ましくは水

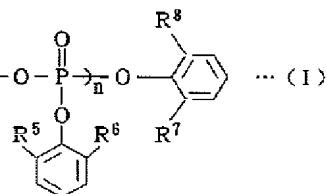


【0031】(式中R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50、好ましくは10~40、特に

り少ないと難燃性が不十分になり、1.5重量部より多いと破断点伸度や耐加水分解性が低下する。

【0025】

【化16】



る。また粒状または粉状の強化充填剤の例としては、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ペントナイト、アスペスト、タルク、アルミナシリケート等の珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイド等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩、ガラスビーズ、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化珪素等が挙げられる。これら、強化充填剤(D)は1種または2種以上が併用され、必要なら、シリカ系またはチタン系のカップリング剤等で予備処理してもよい。これら強化充填剤(D)の添加量はポリエステル100重量部に対して0~1.0重量部、好ましくは0~3重量部、特に0~1重量部が好ましい。1.0重量部より多いと延性や流動性が低下するだけでなく難燃性も著しく低下する。本発明のポリエステル樹脂組成物を製造するために使用される(E)とは、下記一般式(I)~(VI)いずれかで表される化合物または脂肪酸のグリセリンエステル、またはこれらの混合物である。

【0028】

【化17】

… (II)

素または炭素数1~20のアルキル基、中でも水素が好ましい。)

【0030】

【化18】



… (III)

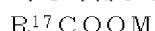
好ましくは18~30の飽和または不飽和脂肪酸残基、R<sup>15</sup>は炭素数1~30、好ましくは2~20、より好ま

しくは2~10のアルキレン基を表す。)

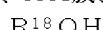
【0032】



【0033】(式中R<sup>15</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50、好ましくは10~40、より好ましくは18~35の飽和または不飽和脂肪酸残基、R<sup>16</sup>は炭素数1~50、好ましくは1~30、より好ましくは



【0035】(式中R<sup>17</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50、好ましくは10~40、より好ましくは18~35の飽和または不飽和脂肪酸残基を表し、Mは水素または周期律表IA族、IIB族の



【0037】(式中R<sup>18</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数8~50、好ましくは10~35、より好ましくは18~30のアルキル基を表す。)

【0038】一般式(II)で表される化合物の具体例としては、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ペントデシル酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、ベヘニン酸、セロチン酸、モンタン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸のアミド、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等の不飽和脂肪酸のアミド、ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシベヘニン酸、ヒドロキシモンタン酸等の水酸基置換脂肪酸のアミドが挙げられ、中でも炭素数8~50、好ましくは10~40、より好ましくは18~30の飽和脂肪酸アミドが好ましく、特にはステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸のアミドが好ましい。

【0039】一般式(III)で表される化合物の具体例としては、エチレンビスステアリルアミド、プロピレンビスステアリルアミド、ブチレンビスステアリルアミド、エチレンビスマンタニルアミド、プロピレンビスマンタニルアミド、ブチレンビスマンタニルアミド等の直鎖状アルキルの脂肪酸ビスマスアミド、キシリレンビスステアリルアミド、キシリレンビスマンタニルアミド等の含芳香族アルキルの脂肪酸ビスマスアミドなどが挙げられるが、中でもステアリルアミドが好ましく、特にはエチレンビスステアリルアミドまたはキシリレンビスマスアリルアミドが好ましい。

【0040】一般式(IV)で表される化合物の具体例としては、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ペントデシル酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、ベヘニン酸、セロチン酸、モンタン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等の不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシベヘニン酸、ヒドロキシモンタン酸等の水酸基置換脂肪酸と、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペントノール、ヘキサノール、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ペントデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、パルミチルアルコール、

【化19】

…(IV)

4~25、特に好ましくは4~20のアルキル基を表す。)

【0034】

【化20】

…(V)

金属、中でも水素またはLi、Na、K、Mg、Ca、Ba、Znが好ましく、特にはNaが好ましい。)

【0036】

【化21】

…(VI)

ステアリルアルコール、ノナデカニルアルコール、ベヘニルアルコール、モンタニルアルコール、ラクセルアルコール等の飽和脂肪族アルコールとのエステルが挙げられるが、中でも脂肪酸の炭素数が10~40、好ましくは18~35のエステルが好ましく、特にはステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸のエステルが、さらにはステアリン酸エステルが好適である。またステアリン酸エステルの中でも、アルコール残基の炭素数が4~25、特には4~20のものが好ましく、中でもステアリン酸ステアリルが好ましい。

【0041】一般式(V)で表される化合物の具体例としては、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ペントデシル酸、パルミチ酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、ベヘニン酸、セロチン酸、モンタン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸またはこれらの周期律表IA族、IIB族の金属塩、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等の不飽和脂肪酸またはこれらの周期律表IA族、IIB族、IIA族、IIIB族の金属塩、ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシベヘニン酸、ヒドロキシモンタン酸等の水酸基置換脂肪酸またはこれらの周期律表IA族、IIB族、IIA族、IIIB族の金属塩が挙げられるが、中でも飽和脂肪酸またはこれらの周期律表IA族、IIA族、IIIB族の金属塩が好ましく、特には炭素数10~40、中でも18~35の脂肪酸、またはこれらの周期律表IA族、IIA族、IIIB族の金属塩が好ましい。中でも特に好適に用いられるのが、ステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸等のLi、Na、K、Mg、Ca、Ba、Zn塩であり、最も好ましくはNa塩が用いられる。

【0042】一般式(VI)で表される化合物の好ましい例としては、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ペントデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデカニルアルコール、ベヘニルアルコール、モンタニルアルコール、ラクセルアルコール等の飽和脂肪族アルコールが挙げられるが、中でも炭素数10~35、特に18~30の飽和脂肪族アルコールが好ましく、特にステアリルアルコールが好ましい。

【0043】本発明に適用される水酸基で置換されていてもよい炭素数8～50の飽和または不飽和脂肪酸のグリセリンエステルとは、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ペントデシル酸、パレミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、ベヘニン酸、セロチニン酸、モンタン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、またはオレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等の不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシベヘニン酸、ヒドロキシモンタン酸等の水酸基置換脂肪酸のグリセリンエステルであり、中でも炭素数10～35、特には10～25の脂肪酸のグリセリンエステルが好適である。また、グリセリンの3つの水酸基の内エステル化されている数については特に制限はないが、モノグリセリンエステルまたはトリグリセリンエステルが好適に用いられる。

【0044】これらの化合物(E)は、単独または混合物として用いられ、中でも一般式(III)、(IV)、(V)中でも(III)、(V)で表されるものが特に成型物の離型性を維持しながら難燃性を低下させないという性質に優れ、特には一般式(V)で表される化合物が最も好ましい。化合物(E)の添加量はポリエステル樹脂100重量部に対して0.01～2重量部、好ましくは0.05～1重量部、特に好ましくは0.1～0.5重量部である。添加量が0.01重量部より少ないと離型性が不十分になり、2重量部より多いと難燃性の大幅な低下を招く。

【0045】本発明のポリエステル樹脂組成物は、人体に有害とされるアンチモン化合物や含酸素化合物等の助難燃剤を特に添加しなくとも目的の難燃性が達成できる。また他の慣用の成分、例えば熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帶電防止剤、防腐剤、接着促進剤、着色剤、結晶化促進剤、発泡剤、殺菌剤、可塑剤、増粘剤、防滴剤、衝撃性改良剤、発煙抑制剤などを

$$\text{水蒸気曝露後強度保持率(%)} = \frac{\text{(水蒸気曝露後の引張強度)}}{\text{(水蒸気曝露前の引張強度)}} \times 100$$

【0050】離型性はシリンダー温度255°C、金型温度80°Cで射出成形し、冷却時間10秒で100mm×100mmの格子状成形片を金型から離型させる際に、中央部エジェクターピンに取り付けた圧力センサーにて、成型品が金型から離型する時にかかる圧力(離型抵抗値: kgf/cm<sup>2</sup>)を測定し評価した。プレートアウトの状態は目視で調べた。

【0051】実施例1～4

固有粘度0.95のポリブチレンテレフタレート(PBT: 三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、商品名ノバドゥール)と下記構造式①で表されるリン酸エステル化合物、シアヌル酸メラミン、モンタン酸ナトリウムを表-1に示した割合でブレンドし、これを30mmのペントタイプ2軸押出機を用いて250°Cで混練してストランド押し出し、ペレット化した。

含み得る。

【0046】本発明による組成物は公知の方法により得ることができ、例えばブレンダーやミキサーなどを用いてドライブレンドする方法、押出機を用いて溶融混合する方法などが挙げられるが、通常スクリュー押出機を用い溶融混合してストランドに押し出し、ペレット化するのがよい。本発明のポリエステル樹脂組成物は、離型性が高いのみならず難燃性も高いので、射出成形、押出成形、圧縮成形などの種々の成形法で容易に成形でき、機械的性質に優れているので利用価値が大きい。特に電気または電子部品、具体的にはコネクター、リレー、スイッチ、コイルボビン用途等に好適に利用できる。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中「部」は「重量部」を示す。燃焼性についてはアンダーライターズラボラトリーズ(Underwriter's Laboratories Inc.)のUL-94規格垂直燃焼試験、または限界酸素指数(LOI: ASTM D-2863, JIS K7201)を測定することにより評価した。

【0048】ポリマーの凝固点(T<sub>c</sub>)は、デュポン社製DSC(TA-2000)を用いて、窒素雰囲気下、サンプル約10mgを16°C/minで260°Cまで昇温、その状態で5分間保持した後、降温速度16°C/minで30°Cまで降温して測定した。破断点伸度は、ASTM D-638に準拠して引張試験を行い測定した。耐加水分解性は120°Cの水蒸気に24時間曝露した後、上記引張試験を行い下式に基づき引張強度の保持率を測定し評価した。

【0049】

【数1】

(水蒸気曝露後の引張強度)

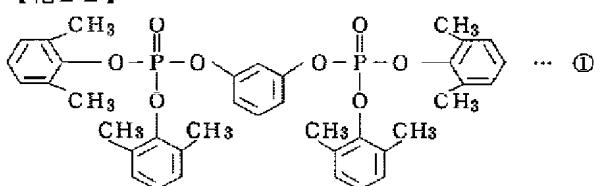
× 100

(水蒸気曝露前の引張強度)

【0052】このペレットを射出成形機と、UL94燃焼試験片用および限界酸素指数用金型を用いて、シリンダー温度255°C、金型温度80°Cで射出成形を行い表-1に示すような各種物性を測定した。表-1に示すように難燃性、離型性、機械的性、結晶性、耐加水分解性に優れたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が得られた。

【0053】

【化22】

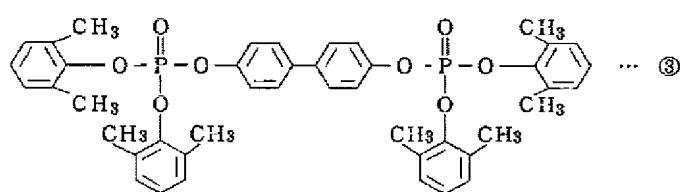
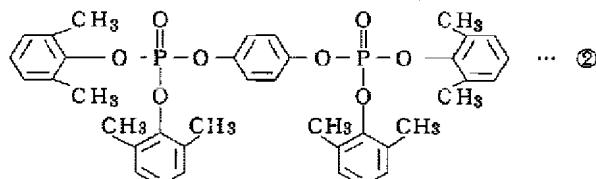


## 【0054】実施例5

リン酸エステル化合物として下記構造式②で表されるもの用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

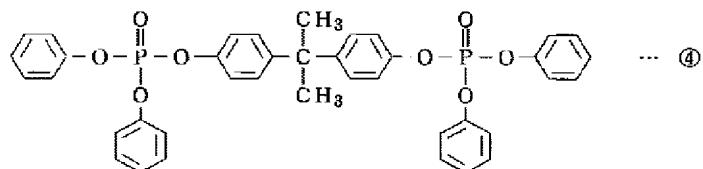
## 【0055】

## 【化23】



## 【0058】実施例7

リン酸エステル化合物として下記構造式④で表されるものを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。



## 【0060】実施例8

モンタン酸ナトリウムの量を変えた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 実施例9

モンタン酸ナトリウムの量を変えた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 実施例10

モンタン酸ナトリウムの代わりにエチレンビスステアリルアミドを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 【0061】実施例11

モンタン酸ナトリウムの代わりにキシリレンビスステアリルアミドを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 実施例12

モンタン酸ナトリウムの代わりにステアリン酸ステアリルを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 実施例13

モンタン酸ナトリウムの代わりにベヘニン酸アミドを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 【0062】実施例14

## 【0056】実施例6

リン酸エステル化合物として下記構造式⑤で表されるものを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 【0057】

## 【化24】

物を得た。

## 【0059】

## 【化25】

モンタン酸ナトリウムの代わりにモンタン酸を用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 実施例15

モンタン酸ナトリウムの代わりにヒドロキシステアリン酸モノグリセリドを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 実施例16

モンタン酸ナトリウムの代わりにステアリン酸バリウムを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 【0063】実施例17

モンタン酸ナトリウムの代わりにステアリルアルコールを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 実施例18

固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PE T: 三菱化学(株)製)と強化充填剤としてタルク(林化成(株)製 商品名ミクロンホワイト)を用い、270°Cで混練し、成形を280°C(金型温度115°C)で行った以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

## 実施例19

ガラス纖維(日本電気硝子(株)製、エポキシシラン処

理品、平均長3mm)を1部添加した以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。

#### 【0064】比較例1

モンタン酸ナトリウムを用いなかった以外は、実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。評価結果を表2に示す。離型性が大幅に低下し、難燃性も低下した。

#### 比較例2

モンタン酸ナトリウムの代わりに、数平均分子量2200、重量平均分子量7100のポリエチレンワックス(三井石油化学(株)製、ハイワックス400P)を用いた以外は、実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。難燃性が大幅に低下した。

#### 比較例3

モンタン酸ナトリウムの添加量を3倍にした以外は、実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。難燃性が大幅に低下した。

#### 【0065】比較例4

モンタン酸ナトリウムの添加量を0.005部にした以外は、実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。離型性が大幅に低下した。

#### 比較例5

モンタン酸ナトリウムの代わりに、シリコーンオイル(東レシリコーン(株)製、SH200)を用いた以外は、実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。難燃性が大幅に低下した。

#### 比較例6

シアヌル酸メラミンを用いなかった以外は、実施例2と

全く同様の方法により成形物を得た。Tcが大幅に低下し、離型性も悪化した。

#### 【0066】比較例7

ガラス繊維(日本電気硝子(株)製、エポキシシラン処理品、平均長3mm)を40部添加した以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。破断伸度と難燃性が大幅に低下した。

#### 比較例8

シアヌル酸メラミンの代わりにメラミンを用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。難燃性が低下し成形時にプレートアウトが見られた。

#### 比較例9

リン酸エステル化合物の量を20部にした以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。水蒸気曝露後の強度保持率が低下し、成形時のプレートアウトが見られた。

#### 【0067】比較例10

タルクを40部添加した以外は、実施例18と全く同様の方法により成形物を得た。難燃性が大幅に低下した。

#### 比較例11

リン酸エステル化合物①の代わりに、ポリリン酸アンモニウム(住友化学(株)製、スミセーフP)を用いた以外は実施例2と全く同様の方法により成形物を得た。プレートアウトが見られ、破断点伸度および耐加水分解性が大幅に低下した。

#### 【0068】

【表1】

表-1

| 実施例 | (A)<br>利エカル<br>(部) | (B)<br>リン酸エカル<br>化合物<br>(部) | (C)<br>アクリ酸<br>メラミン<br>(部) | (D)<br>脂肪酸<br>誘導体<br>(部) | (E)<br>高級<br>アルコール<br>(部) | (F)<br>強化<br>充填剤<br>(部) | L01  | UL94 | Tc<br>(°C) | プレート<br>アウト | 離型<br>抵抗値<br>(kgf/cm <sup>2</sup> ) | 破断点<br>伸度<br>(%) | 水蒸気曝<br>露後強度<br>保持率<br>(%) |
|-----|--------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|------|------|------------|-------------|-------------------------------------|------------------|----------------------------|
| 1   | PBT 100            | ① 8                         | 8                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 26.9 | V-2  | 203        | 無           | 46                                  | 72               | 90                         |
| 2   | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 28.4 | V-2  | 205        | 無           | 44                                  | 85               | 88                         |
| 3   | PBT 100            | ① 10                        | 10                         | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 29.2 | V-2  | 200        | 無           | 43                                  | 64               | 60                         |
| 4   | PBT 100            | ① 1                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 27.5 | V-2  | 203        | 無           | 44                                  | 31               | 95                         |
| 5   | PBT 100            | ② 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 28.1 | V-2  | 205        | 無           | 46                                  | 70               | 82                         |
| 6   | PBT 100            | ③ 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 28.5 | V-2  | 205        | 無           | 45                                  | 66               | 89                         |
| 7   | PBT 100            | ④ 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 27.2 | V-2  | 192        | 無           | 55                                  | 87               | 56                         |
| 8   | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.6                   | —                         | —                       | 27.7 | V-2  | 205        | 無           | 41                                  | 82               | 86                         |
| 9   | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.05                  | —                         | —                       | 26.9 | V-2  | 203        | 無           | 85                                  | 79               | 85                         |
| 10  | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 27.9 | V-2  | 203        | 無           | 51                                  | 79               | 87                         |
| 11  | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 28.0 | V-2  | 204        | 無           | 50                                  | 69               | 90                         |
| 12  | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 28.1 | V-2  | 202        | 無           | 49                                  | 72               | 88                         |
| 13  | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 27.7 | V-2  | 202        | 無           | 50                                  | 80               | 85                         |
| 14  | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 27.5 | V-2  | 203        | 無           | 48                                  | 77               | 87                         |
| 15  | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 27.8 | V-2  | 203        | 無           | 58                                  | 81               | 86                         |
| 16  | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | —                       | 27.5 | V-2  | 202        | 無           | 55                                  | 78               | 88                         |
| 17  | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | —                        | (イ)0.2                    | —                       | 27.7 | V-2  | 201        | 無           | 54                                  | 75               | 84                         |
| 18  | PET 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | タルク 1                   | 29.7 | V-0  | 215        | 無           | 75                                  | 3                | 24                         |
| 19  | PBT 100            | ① 5                         | 5                          | (イ)0.2                   | —                         | ガラス繊維 1                 | 27.0 | V-2  | 209        | 無           | 43                                  | 22               | 82                         |

(イ) モンタン酸ナトリウム

(ニ) ステアリン酸ステアリル

(ト) ヒドロキシステアリン酸モノグリセリド

(ロ) エチレンビスステアリルアミド

(ホ) ベヘニン酸アミド

(チ) ステアリン酸バリウム

(ハ) キシリレンビスステアリルアミド

(ヘ) モンタン酸

(リ) ステアリルアルコール

表 - 2

| 比<br>較<br>例 | (A)<br>ポリエス<br>タル<br>(部) | (B)<br>リソ酸<br>エスル<br>化合物<br>①<br>(部) | (C)<br>ポリフ<br>タリウム<br>モニウム<br>(部) | メ<br>ラ<br>ミ<br>ン<br>(部) | (E)<br>モリブ<br>ナトリウム<br>(部) | 離型<br>剤<br>(部) | (D)<br>強化<br>充填剤<br>(部) | LOI  | UL94 | Tc<br>(°C) | ブレ<br>ート<br>アウト | 離型<br>抵抗値<br>(kgf<br>/cm <sup>2</sup> ) | 破断点<br>伸度<br>(%) | 水蒸気<br>曝露後<br>強度<br>保持率<br>(%) |    |
|-------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|-------------------------|------|------|------------|-----------------|---|------------------|--------------------------------|----|
| 1           | PBT 100                  | 5                                    | —                                 | 5                       | —                          | —              | —                       | 26.4 | V-2  | 202        | 無               | 167                                     | 75               | 85                             |    |
| 2           | PBT 100                  | 5                                    | —                                 | 5                       | —                          | (a) 0.2        | —                       | 21.8 | HB   | 205        | 無               | 80                                      | 80               | 87                             |    |
| 3           | PBT 100                  | 5                                    | —                                 | 5                       | —                          | 3              | —                       | 25.1 | V-2  | 201        | 無               | 42                                      | 77               | 82                             |    |
| 4           | PBT 100                  | 5                                    | —                                 | 5                       | —                          | 0.005          | —                       | 26.5 | V-2  | 202        | 無               | 150                                     | 78               | 85                             |    |
| 5           | PBT 100                  | 5                                    | —                                 | 5                       | —                          | —              | (b) 0.2                 | —    | 20.5 | HB         | 204             | 無                                       | 66               | 82                             | 87 |
| 6           | PBT 100                  | 5                                    | —                                 | 5                       | —                          | 0.2            | —                       | 23.7 | V-2  | 182        | 無               | 165                                     | 70               | 81                             |    |
| 7           | PBT 100                  | 5                                    | —                                 | 5                       | —                          | 0.2            | ガラス<br>繊維40             | 21.2 | HB   | 205        | 無               | 45                                      | 3                | 90                             |    |
| 8           | PBT 100                  | 5                                    | —                                 | —                       | 5                          | 0.2            | —                       | 24.3 | V-2  | 204        | 有               | 48                                      | 51               | 84                             |    |
| 9           | PBT 100                  | 20                                   | —                                 | 5                       | —                          | 0.2            | —                       | 27.5 | V-2  | 206        | 有               | 76                                      | 91               | 33                             |    |
| 10          | PET 100                  | 5                                    | —                                 | 5                       | —                          | 0.2            | タル<br>40                | 23.1 | HB   | 202        | 無               | 53                                      | 2                | 85                             |    |
| 11          | PBT 100                  | —                                    | 5                                 | 5                       | —                          | 0.2            | —                       | 28.0 | V-2  | 201        | 有               | 50                                      | 2                | 0                              |    |

離型剤：(a) ポリエチレンワックス三井石油化学(株) 製 ハイワックス

(b) シリコーンオイル 東レシリコーン(株) 製 SH200

## 【0070】

【発明の効果】本発明のポリエスル樹脂組成物は、ハロゲン化合物を含まないので、成形加工時の腐食性ガスの発生や、燃焼時の刺激性ガス、腐食性ガス、黒煙の発

生が飛躍的に抑制される。また、離型性、難燃性、機械的性質、耐加水分解性に優れているので、電気・電子部品用樹脂として好適である。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
 C 08 K 5/3477 K J Z C 08 K 5/3477 K J Z  
 5/521

(72) 発明者 岸本 伸太郎  
 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地  
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 村松 繁  
 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内  
 (72) 発明者 竹中 邦博  
 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内